

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-132736

⑤Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	④公開 平成4年(1992)5月7日
C 08 G 77/26	NUJ	6939-4J	
A 61 K 7/00	E	9051-4C	
	W	9051-4C	
		7252-4C	
C 07 F 7/42	X	8018-4H	
C 08 G 77/14	NUG	6939-4J	
77/18		6939-4J	
C 09 K 3/00	104	9049-4H	
// C 08 G 77/02	NTZ	6939-4J	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全14頁)

⑥発明の名称 有機珪素化合物及び化粧料

⑦特 願 平2-254971

⑧出 願 平2(1990)9月25日

⑨発明者 作田 晃司 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコーン電子材料技術研究所内

⑩発明者 桑田 敏 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコーン電子材料技術研究所内

⑪出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑫代理人 弁理士 小島 隆司

明細書

1. 発明の名称

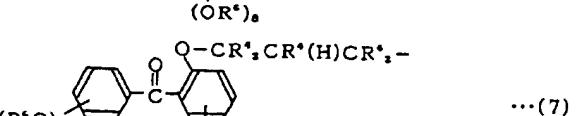
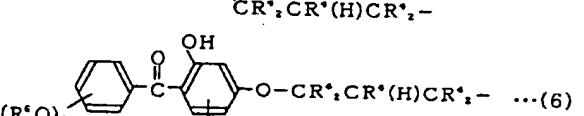
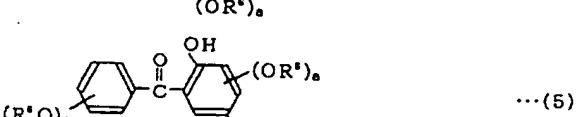
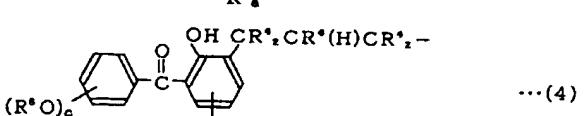
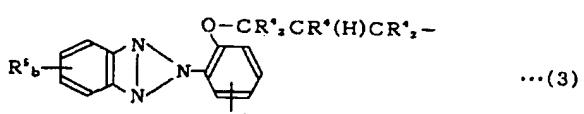
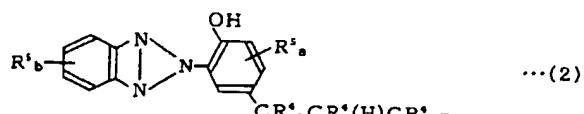
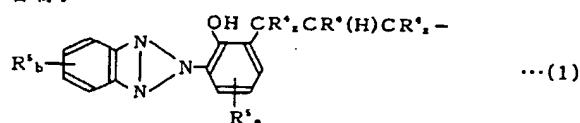
有機珪素化合物及び化粧料

2. 特許請求の範囲

1. R¹, SiO_{1/2}単位及びSiO₂単位を必須構成単位として含むと共にR²SiO_{1/2}単位及びR³SiO₂単位の存在量がそれぞれ全体の0~20モル%であり、しかもこれら単位が

$$\frac{R^1, SiO_{1/2} + R^2 SiO_{1/2} + R^3 SiO_2}{SiO_2} = 0.5 \sim 1.5 \text{ (モル比)}$$

の割合で存在し、かつ上記R¹, R²及びR³で示される有機基全量の1~33モル%が下記構造式(1)~(7)で示される基から選択され、残部が炭素数1~18の一価の飽和もしくは不飽和有機基であることを特徴とするベンゾトリアゾール骨格又はベンゾフェノン骨格を有する有機珪素化合物。

(但し、R³は水素原子又は炭素数1~5の一価

飽和炭化水素基、R^bは炭素数1～18の一価の飽和もしくは不飽和有機基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基又はアミノ基、R^cは水素原子又は炭素数1～10の一価の飽和もしくは不飽和炭化水素基であり、aは0～3の整数、bは0～4の整数、cは0～5の整数である。)

2. 請求項1記載の有機珪素化合物を含有してなる化粧料。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、優れた紫外線吸収性を有する上、皮膜形成性に優れ、化粧料等に配合した場合、良好な使用感を与えるベンゾトリアゾール骨格又はベンゾフェノン骨格を有する有機珪素化合物及びこの化合物を配合した化粧料に関する。

従来の技術及び発明が解決しようとする課題

従来より、ベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収剤は、医療用・化粧品用の配合剤として、また、プラスチック添加

剤として実用化されている。

しかし、紫外線吸収剤として使用される上記骨格を有する化合物は、いずれも基質への分散性、溶解性に乏しいために配合量が限定されたり、分散安定性に劣るためにブリーディングが発生するなどの問題があった。

そこで、これら化合物の分散性及び溶解性を改良するために様々な検討がなされており、例えば特開昭57-21391号、同57-21432号、同58-10591号、同58-213075号、同61-111360号、同62-187740号公報では、ベンゾトリアゾール骨格又はベンゾフェノン骨格にアルコキシリル基を導入した化合物が提案されている。しかし、これらの化合物はアルコキシリル基を有するため、加水分解性が高く、安定性に欠けるもので、特に医療用や化粧品用途に用いること、この化合物が加水分解されることで生成する物質が皮膚、粘膜等に対して刺激性を有し、使用感を劣化させるという問題があった。

そのため、安定性の向上を目的として、加水分解性のない化合物が例えば特公昭52-50074号公報、特開昭63-230681号公報、特願平1-64485号、同2-12874号等に提案されている。しかし、上記公報記載の化合物は加水分解性はないものの、油状を呈するもので、皮膜形成性に乏しいという欠点があった。

なお、特開昭57-21391号公報には、ベンゾトリアゾール骨格又はベンゾフェノン骨格を有する化合物をプラスチックに塗布後、加水分解して皮膜を形成する方法が提案されているが、この方法では周辺空気で皮膜形成速度、皮膜状態が変化し易く、安定性に劣る上、皮膜形成時にアルコールが発生し、安全衛生上好ましくないという問題があった。

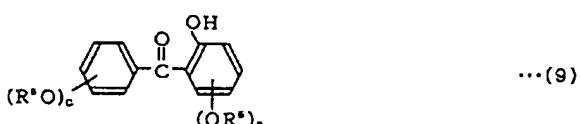
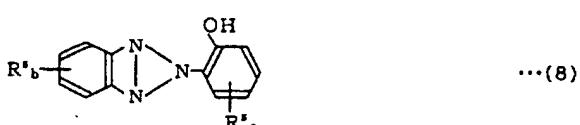
このため、上記欠点を解決できる紫外線吸収性を有する化合物の開発が望まれていた。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、優れた紫外線吸収性を有する上、皮膜形成性に優れ、化粧料等に配合した場合、良好な使用感を与える

有機珪素化合物及びこの化合物を配合した化粧料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段及び作用

本発明者は、上記目的を達成するため試験検討を重ねた結果、下記式(8)又は(9)



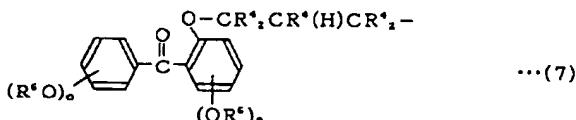
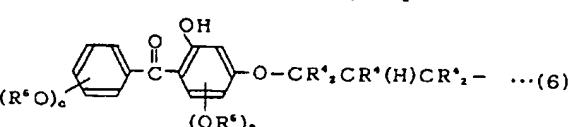
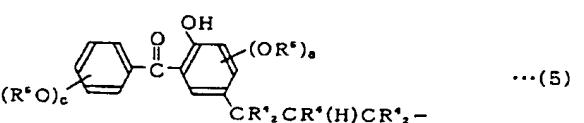
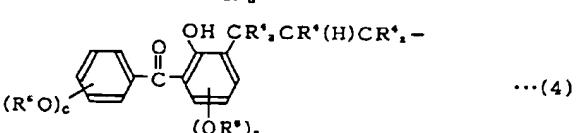
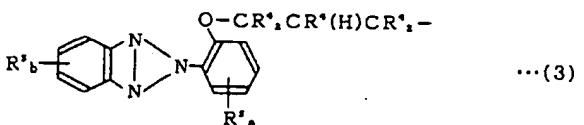
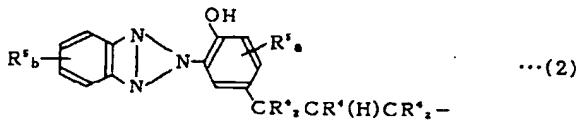
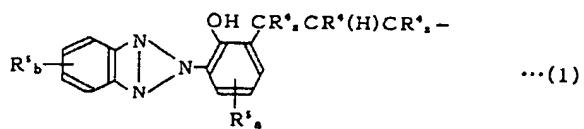
で示される紫外線吸収性を有するベンゾトリアゾール骨格又はベンゾフェノン骨格を持つ化合物を使用し、この化合物のフェノール部分をアリルエーテル誘導体とするか、又はこのアリルエーテル誘導体を熱転位反応によりアリル化誘導体とし、このいずれかの誘導体を加水分解性のハロゲン原子又はアルコキシ基を有するヒドロシラン化合物と付加反応させた後、更に加水分解性のクロロシ

ラン類、クロロポリシロキサン類、アルコキシラン類、アルコキシポリシロキサン類、アルコキシポリシリケート類又は非加水分解性のオルガノポリシロキサン類と加水分解反応又は重合反応させることにより、下記のベンゾトリアゾール骨格又はベンゾフェノン骨格を有する有機珪素化合物が得られることを見い出した。

$R^1, SiO_{1/2}$ 単位及び SiO_2 単位を必須構成単位として含むと共に $R^2 SiO_{1/2}$ 単位及び $R^3 SiO$ 単位の存在量がそれぞれ全体の 0 ~ 20 モル % であり、しかもこれら単位が

$$\frac{R^1, SiO_{1/2} + R^2 SiO_{1/2} + R^3 SiO}{SiO_2} = 0.5 \sim 1.5 \text{ (モル比)}$$

の割合で存在し、かつ上記 R^1 、 R^2 及び R^3 で示される有機基全量の 1 ~ 33 モル % が下記構造式 (1) ~ (7) で示される基から選択され、残部が炭素数 1 ~ 18 の一価の飽和もしくは不飽和有機基であることを特徴とするベンゾトリアゾール骨格又はベンゾフェノン骨格を有する有機珪素化合物。



(但し、 R^4 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の一価飽和炭化水素基、 R^5 は炭素数 1 ~ 18 の一価の飽和もしくは不飽和有機基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基又はアミノ基、 R^6 は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の一価の飽和もしくは不飽和炭化水素基であり、 a は 0 ~ 3 の整数、 b は 0 ~ 4 の整数、 c は 0 ~ 5 の整数である。)

そして、かかるトリアゾール骨格又はベンゾフェノン骨格を有する有機珪素化合物が、優れた紫外線吸収性を有すると共に、べたつき、ヒビ割れのない均一な皮膜を形成し得、皮膜形成性に優れており、しかも化粧料に配合した場合、良好に分散・溶解して伸展性がよく、さっぱりとした良好な使用感を与えることを見い出し、本発明をなすに至った。

従って、本発明は、上記トリアゾール骨格又は

ベンゾフェノン骨格を有する有機珪素化合物、及び、この有機珪素化合物を配合した化粧料を提供する。

以下、本発明につき更に詳述する。

本発明の有機珪素化合物は、 $R^1, SiO_{1/2}$ 単位及び SiO_2 単位を必須構成単位とし、更に必要により $R^2 SiO_{1/2}$ 単位及び $R^3 SiO$ 単位をそれ各自体の 0 ~ 20 モル % まで含むものである。

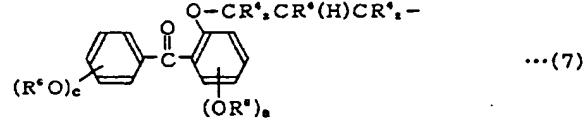
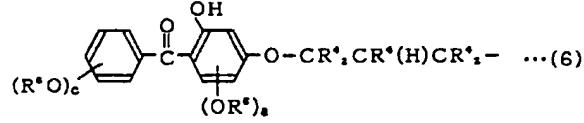
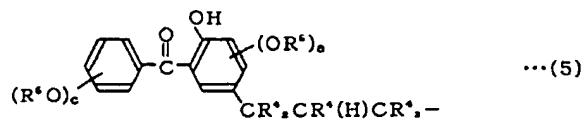
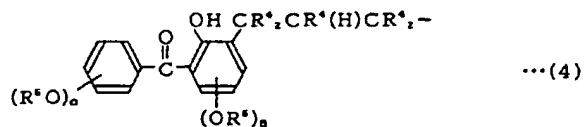
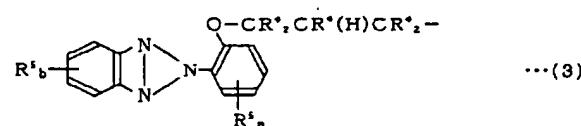
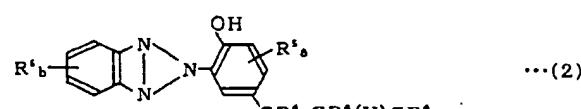
ここで、これらのシロキサン単位は、

$[R^1, SiO_{1/2} + R^2 SiO_{1/2} + R^3 SiO] / SiO_2 = 0.5 / 1 \sim 1.5 / 1$ (モル比、以下同様)、好ましくは $0.6 / 1 \sim 1.3 / 1$ の割合であることが必要である。上記比が $0.5 / 1$ より小さくすると皮膜が硬くなりすぎてヒビ割れが起こり、均一な皮膜を得られず、 $1.5 / 1$ より大きくなるとべたつきが大きくなる。

なお、上述したシロキサン単位のうち $R^2 SiO_{1/2}$ 単位及び $R^3 SiO$ 単位はそれ各自体の 0 ~ 20 モル %、好ましくは 0 ~ 10 モル % の割合で含有するもので、20 モル % より多いと有機溶剤への

溶解性が乏しくなり、取り扱い難くなったり、べたつきが大きくなる。

上記シロキサン単位 $R^1, SiO_{n+1}, R^2SiO_{n+1}$, R^3SiO において、 R^1, R^2, R^3 はそれぞれ有機基であるが、本発明の有機珪素化合物は、全有機基中 1~33 モル%、好ましくは 1~20 モル% が下記構造式 (1) ~ (7) で示される少なくとも一つの基を含有するもので、これが 1 モル% に満たないと有効な紫外線吸収効果が得られず、33 モル% を越えると基質への十分な溶解性、分散性が得られなくなる。



ここで、上記式において、 R^1 は水素原子又は炭素数 1~5 の一価飽和炭化水素基、 R^2 は炭素数 1~18、好ましくは 1~10 の一価の飽和もしくは不飽和有機基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びアミノ基から選ばれる基、 R^3 は水素原子又は炭素数 1~10、好ましくは 1~8 の一価の飽和もしくは不飽和炭

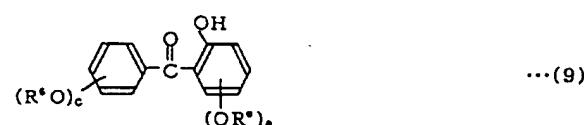
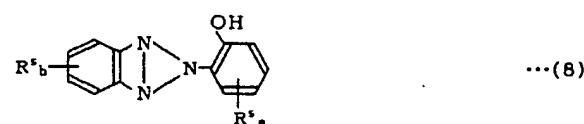
化水素基であり、 a は 0~3 の整数、 b は 0~4 の整数、 c は 0~5 の整数であるが、 R^1 としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が、また、 R^2 としては、後述する $R^1 \sim R^3$ と同一の基のほか、例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基等が挙げられ、 R^3 としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の脂肪族炭化水素基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等の飽和脂環式炭化水素基、フェニル基、トリル基等の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

また、 R^1, R^2, R^3 で示される有機基の残部は、互に同一又は異種の炭素数 1~18 の一価の飽和又は不飽和有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサ

デシル基、オクタデシル基等の脂肪族炭化水素基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等の飽和脂環式炭化水素基、フェニル基、トリル基等の芳香族炭化水素基などが挙げられるが、特に R^1, R^2 及び R^3 全体の 50 モル% 以上がメチル基であることが望ましく、より望ましくは有機基の残部全てがメチル基である。

本発明の有機珪素化合物は、例えば下記方法により合成することができる。

即ち、出発原料として下記式 (8) 又は (9)

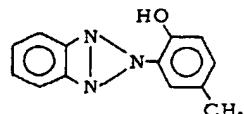


で示される紫外線吸収性を有する化合物を使用し、この化合物のフェノール部分をアリルエーテル誘導体とするか、又はこのアリルエーテル誘導体を

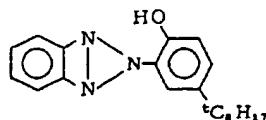
熱転位反応によりアリル化誘導体とし、このいすれかの誘導体を加水分解性のハロゲン原子又はアルコキシ基を有するヒドロシリラン化合物と付加反応させた後、更に加水分解性のクロロシリラン類、クロロポリシリコサン類、アルコキシリラン類、アルコキシリコサン類、アルコキシリケート類又は非加水分解性のオルガノポリシリサン類と加水分解反応又は重結合反応させることにより、本発明の有機珪素化合物を得ることができる。

この場合、出発原料として使用する(8)、(9)式の化合物としては、具体的に下記に示す化合物が例示される。

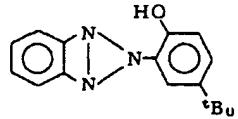
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール



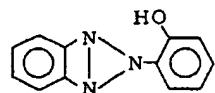
2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール



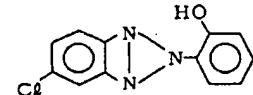
2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール



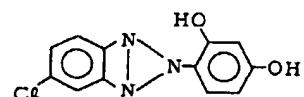
2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール



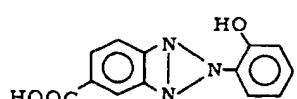
2-(2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール



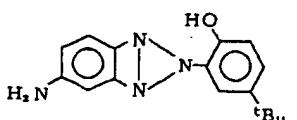
2-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール



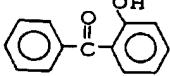
2-(2'-ヒドロキシフェニル)-5-カルボキシベンゾトリアゾール



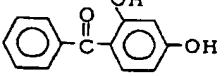
2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)-5-アミノベンゾトリアゾール



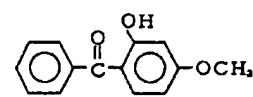
2-ヒドロキシベンゾフェノン



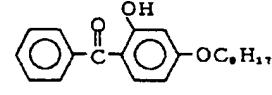
2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン



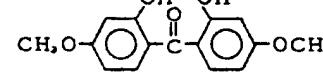
2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン



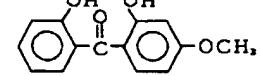
2-ヒドロキシ-4-オクタキシベンゾフェノン



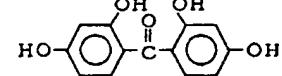
2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン



2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン

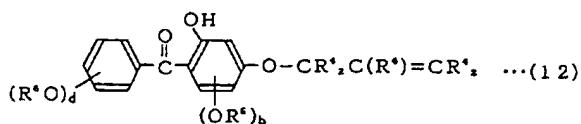
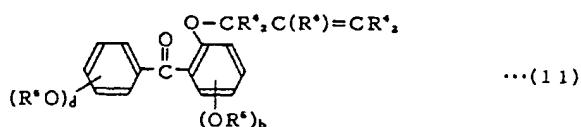
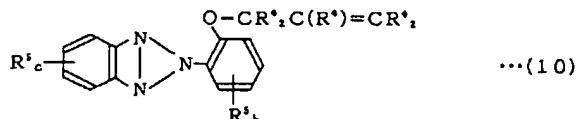


2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン



上記式(8)、(9)の化合物は、例えば一般式 $\text{CR}^{\alpha}=\text{C}(\text{R}^{\beta})-\text{CR}^{\gamma}-\text{X}$ (X は塩素原子、臭素原子)

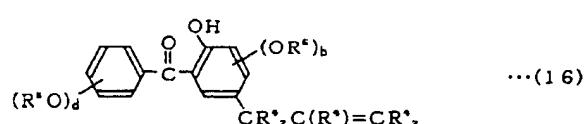
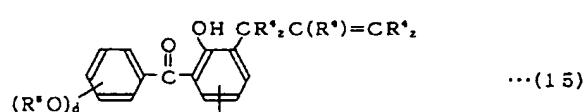
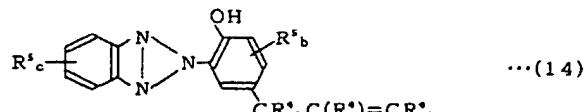
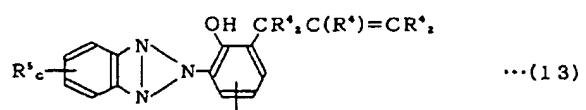
又はヨウ素原子である。)で示されるハロゲン化アリル化合物と塩基性条件下で反応させることにより、そのフェノール部分を下記一般式(10)～(12)で示されるアリルエーテル誘導体とすることができる。



なお、(8)、(9)式の化合物とハロゲン化アリル化合物とはモル比で1:1～1:5、特に1:1～1:2の割合で混合し、50～100℃で1～20時間反応させることができが好ましい。

また、式(10)～(12)のアリルエーテル

誘導体は、熱による転位反応を行なうことにより、下記一般式(13)～(16)



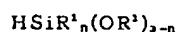
で示されるアリル化誘導体とすることができます。

ここで、転位反応条件は特に限定されないが、150～300℃で1～5時間行なうことが望ましい。

次に、上記アリルエーテル誘導体又はアリル化

誘導体は、加水分解性のハロゲン原子又はアルコキシ基を有するヒドロシリラン化合物とモル比で好ましくは1:1～1:5、より好ましくは1:1～1:2の割合で混合して付加反応させる。

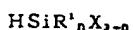
この場合、ヒドロシリラン化合物としては下記一般式



(但し、nは0、1又は2である。)

で示されるもの、具体的にはトリメトキシシリラン、トリエトキシシリラン、トリプロポキシシリラン、メチルジメトキシシリラン、メチルジエトキシシリラン、メチルジプロポキシシリラン、エチルジメトキシシリラン、エチルジエトキシシリラン、エチルジプロポキシシリラン、ジメチルメトキシシリラン、ジメチルエトキシシリラン、ジメチルプロポキシシリラン、ジエチルメトキシシリラン、ジエチルエトキシシリラン、ジエチルプロポキシシリラン、フェニルジメトキシシリラン、フェニルジエトキシリラン、フェニルジプロポキシリラン、ジフェニルメトキシリラン、ジフェニルエトキシリラン、ジフェニルメトキシリラン、ジフェニルプロポキシリラン。

シシリラン等のアルコキシリラン類、及び下記一般式



(但し、nは0、1又は2である。)

で示されるもの、具体的には、トリクロロシリラン、メチルジクロロシリラン、エチルジクロロシリラン、ジメチルクロロシリラン、ジエチルクロロシリラン、フェニルジクロロシリラン、ジフェニルクロロシリラン等のクロロシリラン類などが好適に使用される。

また、上記反応では付加反応触媒として白金化合物又はパラジウム化合物を触媒量添加することが好ましく、触媒として具体的には、塩化白金酸、ロジウム錯体、パラジウム錯体等が例示される。

なお、上記ヒドロシリラン化合物との付加反応を行なう前にアリルエーテル誘導体及びアリル化誘導体の分子中に存在するフェノール部分を通常のシリル化剤、例えばヘキサメチルジシラザン、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド等と反応させて有機珪素基で保護しておいてよい。

更に、本発明では、このようにして得られた付加反応生成物と加水分解性のクロロシラン類、クロロポリシロキサン類、アルコキシシラン類、アルコキシポリシロキサン類、アルコキシポリシリケート類や非加水分解性のオルガノポリシロキサン類等と公知の方法、例えば先の付加反応生成物と加水分解性のクロロシラン類、クロロポリシロキサン類、アルコキシシラン類、アルコキシポリシロキサン類、アルコキシポリシリケート類や非加水分解性のオルガノポリシロキサン類等と有機溶剤、酸などを仕込み、これに水を添加して室温ないし加熱条件下で加水分解反応又は重縮合反応させるか、水及び有機溶剤、酸を仕込み、これに先の付加反応生成物と加水分解性のクロロシラン類、クロロポリシロキサン類、アルコキシシラン類、アルコキシポリシロキサン類、アルコキシポリシリケート類や非加水分解性のオルガノポリシロキサン類等の混合溶液を添加して又は重縮合反応させることにより、目的とする有機珪素化合物を得ることができる。また、本発明の化合物は、

上記方法以外に、先に述べた付加反応生成物と Si-H 結合を有するレジン状化合物とをヒドロシリル化することによっても得ることができる。

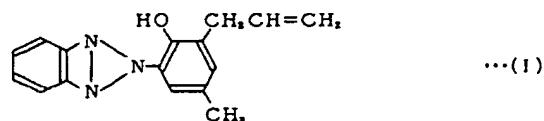
以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

(実施例 1)

反応器中に 2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール (9.8, 4 g) 及びトルエン (250 g) を仕込み、ここに 28% -ナトリウムメトキシドのメタノール溶液 (127 g) を滴下ロートを経て徐々に添加した。室温で 30 分攪拌した後、内温を 70 ~ 85 °C に加熱し、溶媒を 100 g 除去した。次に、内温が 40 °C になるまで空冷し、臭化アリル (106, 4 g) を滴下ロートを経て徐々に添加した後、2 時間還流した。生成した塩を沪過し、水洗した後、減圧下で溶媒を除去し、残留物を減圧蒸留した。この時、中間体であるアリルエーテル誘導体を単離せず、直接、転位した生成物を得た。即ち、蒸留の際に

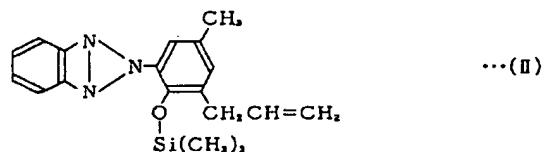
流出温度が 200 °C 以上になるまで留分をとらずに全還流し、転位反応を行なった。このようにして留出温度 211 ~ 222 °C、減圧度 7 mmHg の留分 106, 4 g を得た。

得られた留分をトルエン対メタノールが 1 対 9 (重量比) の混合溶媒 1000 g を用いて再結晶したところ、下記式 (I)



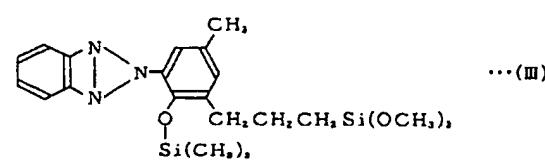
で示されるアリル化誘導体 (I) が得られた (収量 87.9 g、白色針状結晶、融点 100 ~ 102 °C)。

次に、上記アリル化誘導体 I (50 g) とトルエン (100 g) 及び N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド (35 g) を反応器に仕込み、4 時間還流した後、減圧下で溶剤を除去し、残留物を蒸留したところ、下記式 (II)



で示される誘導体が得られた [沸点 210 ~ 217 °C (減圧度 2 mmHg)、収量 60.0 g、外観は淡黄色透明の液状]。

上記誘導体 (II) (25.0 g) とトルエン (30.0 g) を反応器に仕込み、内温を 80 °C とした後、塩化白金酸 2 重量% の 2-ブロパノール溶液 (0.05 g) を加え、更にトリメトキシラン (1.1 g) を滴下ロートを経て徐々に添加した。添加終了後、4 時間還流し、減圧下で溶剤を除去した後、残留物を蒸留したところ、下記式 (III)



で示される誘導体が得られた。[沸点 230 ~

240°C (減圧度4 mmHg)、収量24.7g、外観は赤黄色透明液状]。

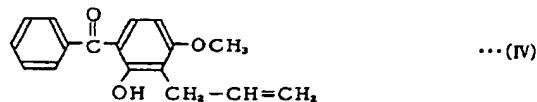
更に、この誘導体Ⅲ (15.0g) とメチルシリケート51® (コルコート株式会社製、メトキシシランオリゴマー、34.6g)、ヘキサメチルジシロキサン (19.6g) 及びメタンスルホン酸 (0.9g) を反応器に仕込み、これに水 (11.1g) を滴下ロートを経て徐々に滴下した。滴下終了後、更に30分攪拌し、内温を64~68°Cに維持して5時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、トルエン (50g) を加え、水洗し、減圧下に溶剤を除去したところ、淡黄色固体状の有機珪素化合物32.0gを得た。

得られた有機珪素化合物の赤外線吸収スペクトル及び紫外線吸収スペクトルはそれぞれ第1図及び第2図に示したとおりであった。なお、紫外線吸収スペクトル測定用試料の溶質濃度は1.01mg/エタノール100mLとした。

この有機珪素化合物はシロキサン単位 $(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $RSiO_{1/2}$, SiO_2 を有し、

の油浴で加熱し、溶媒を48g除去した後、室温まで空冷し、臭化アリル (34.0g) 及びジメチルホルムアミド (100g) を滴下ロートを用いて徐々に添加した。

添加終了後5時間還流することにより生成せしめた塩を沪過し、水洗した。更に、減圧下で溶媒を除去し、次いで残留物を240~250°C (減圧度35mmHg) で1時間加熱した後、蒸留し、下記式 (IV)

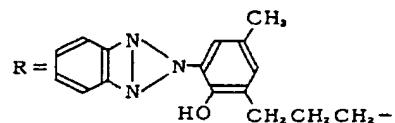


で示されるアリル化誘導体 (IV) 46.2gを得た。

得られたアリル化誘導体は沸点が221~225°C (減圧度9mmHg) であった。

次に、このアリル化誘導体 (IV) (39.2g) とトルエン (40g) 及びN,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド (29.8g) を反応器に仕込み、4時間還流した。減圧下で溶剤を除去

全有機基中の4.1モル%が下記構造式



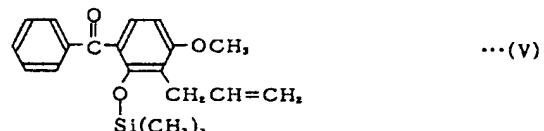
で示される基であり、かつ、 $[(CH_3)_2SiO_{1/2} + RSiO_{1/2}] / SiO_2 = 0.93$ (モル比) で、 $RSiO_{1/2}$ 単位は全体の5.7モル%であった。

また、この化合物はオクタメチルシクロテトラシロキサンに可溶であり、4.8重量%の濃度で溶解したものは25°Cにおける粘度が127csの黄色溶液であった。更に、この溶液からオクタメチルシクロテトラシロキサンを除去すると、べたつき、ヒビ割れのない均一な皮膜が得られた。

[実施例2]

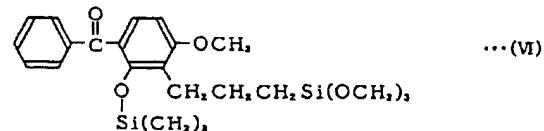
反応器中に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (45.6g) 及びトルエン (300g) を仕込んだ後、ナトリウムメトキシドの28重量%メタノール溶液 (46.3g) を滴下ロートを経て徐々に添加しながら室温で30分間攪拌した。次いで、窒素ガスを導入しながら100°C

した後、残留物を蒸留し、下記式 (V)



で示される誘導体 (V) を得た [沸点178~180°C (減圧度1mmHg)、収量48.7g、外観は淡黄色透明の液状]。

上記誘導体 (V) (45.0g) とトルエン (50g) を反応器に仕込み、内温を80°Cとした後、塩化白金酸2重量%の2-ブロバノール溶液 (0.1g) を加え、更にトリメトキシシラン (24.0g) を滴下ロートを経て徐々に添加した。添加終了後、4時間還流し、減圧下で溶剤を除去した後、残留物を蒸留し、下記式 (VI)



で示される誘導体 (VI) を得た [沸点198~203°C (減圧度3×10^-3mmHg)、収量55.6g]

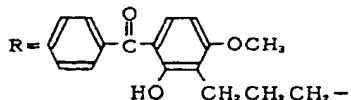
g、外観は微黄色透明液状)。

更に、この誘導体(VI)(34.4g)とメチルシリケート51(コルコート株式会社製、メトキシシランオリゴマー)78.8g、ヘキサメチルジシロキサン(44.6g)及びメタンスルホン酸(2.3g)を反応器に仕込み、これに水(72.2g)を滴下ロートを経て徐々に滴下した。滴下終了後、更に30分攪拌した後、内温を64~68℃に維持し、更に5時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、トルエン(200g)を加えて水洗した。減圧下に溶剤を除去したところ、淡黄色固体状の有機珪素化合物58.3gが得られた。

得られた有機珪素化合物の赤外線吸収スペクトル及び紫外線吸収スペクトルはそれぞれ第3図及び第4図に示したとおりであった。なお、紫外線吸収スペクトル測定用試料の溶質濃度は1.00mg/エタノール100mlとした。

この有機珪素化合物はシロキサン単位 $(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $RSiO_{1/2}$, SiO_2 を有し、

全有機基中の4.1モル%が下記構造式



で示される基であり、かつ、 $[(CH_3)_2SiO_{1/2} + RSiO_{1/2}] / SiO_2 = 9.3$ (モル比) で、 $RSiO_{1/2}$ 単位は全体の5.7モル%であった。

また、この化合物はオクタメチルシクロテトラシロキサンに可溶であり、4.5重量%の濃度に溶解したものは25℃における粘度が8.8csの黄色溶液であった。更に、この溶液からオクタメチルシクロテトラシロキサンを除去すると、べたつき、ヒビ割れのない均一な皮膜が得られた。

次に、上記実施例で得られた有機珪素化合物を配合して得られる化粧品の処方例を示す。

[処方例1]

油性ファンデーション

(A) 成分:

カオリン	20.0重量%
酸化チタン	12.0重量%

セリサイト	8.0重量%
着色顔料	適量
(B) 成分:	
カルナウバワックス	4.0重量%
ジメチルポリシロキサン (25℃における粘度: 50cs)	5.0重量%
実施例1で得られた有機珪素化合物の4.8%オクタメチルシクロテトラシロキサン溶液	8.0重量%
オクタメチルシクロテトラシロキサン	42.0重量%
ソルビタンセスキオレエート	1.0重量%
(C) 成分:	
香料	適量

上記(B)成分を70℃に攪拌し、溶解して均一化した後、(A)成分を加えて攪拌分散し、冷却した。得られた混合物を三本ロールミルで三回混練し、更に(C)成分を加えて油性ファンデーションを得た。

得られた油性ファンデーションは、紫外線吸収性に優れると共に、伸展性に富むさっぱりとした使用感を持つものであった。

[処方例2]

固形ファンデーション

(A) 成分:

酸化チタン	20.0重量%
マイカ	36.0重量%
セリサイト	10.0重量%
タルク	10.0重量%
着色顔料	適量

(B) 成分:

ジメチルポリシロキサン (25℃における粘度: 50cs)	12.5重量%
----------------------------------	---------

実施例2で得られた有機珪素化合物の4.5%オクタメチルシクロテトラシロキサン溶液	10.0重量%
--	---------

親油型モノオレイン酸グリセリン	1.5重量%
パラオキシ安息香酸メチル	適量

香料 適量

上記(A)成分を二本ロールミルで粉碎した後、更に均一溶解した(B)成分を添加して攪拌混合した。得られた混合物を三本ロールミルで用いて三回混練を行ない、固形ファンデーションを得た。

得られた固体ファンデーションは、紫外線吸收性に優れる上、さっぱりとした使用感を持つものであった。

〔处方例3〕

日焼け止めクリーム

(A) 成分;

オクタメチルシクロテトラシロキサン	40.0 重量%
実施例1で得られた有機珪素化合物の48%オクタメチルシクロテトラシロキサン溶液	20.0 重量%
トリメチルシロキシポリシリケート	25.0 重量%
流動パラフィン	10.0 重量%
カルナウバワックス	5.0 重量%

(B) 成分;

香 料	適 量
-----	-----

上記(A)成分を80℃にて攪拌し、均一溶解させて放冷した後、(B)成分を添加して日焼け止めクリームを得た。得られた日焼け止めクリームは、紫外線吸收性に優れる上、さっぱりとした使用感を持つものであった。

上記(A)成分を80℃にて攪拌溶解した後、更に、(B)成分を80℃にて攪拌して得た均一分散液を攪拌しながら徐々に投入し放冷した後、(C)成分を添加混合して日焼け止め乳液を得た。

得られた日焼け止め乳液はさっぱりとした使用感を持つものであった。

〔处方例5〕

ヘアクリーム

(A) 成分;

メチルフェニルポリシロキサン (25℃における粘度: 20cs)	17.0 重量%
実施例1で得られた有機珪素化合物の48%オクタメチルシクロテトラシロキサン溶液	3.0 重量%
椿油	10.0 重量%
サラシミツロウ	5.0 重量%
自己乳化型モノステアリン酸 グリセリン	3.0 重量%
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20EO)	3.0 重量%
還元ラノリン	1.5 重量%
マイクロクリスタリンワックス	2.0 重量%

〔处方例4〕

日焼け止め乳液

(A) 成分;

デカメチルシクロペンタシロキサン	7.0 重量%
------------------	---------

実施例2で得られた有機珪素化合物の45%オクタメチルシクロテトラシロキサン溶液	3.0 重量%
---	---------

ジメチルポリシロキサン (25℃における粘度: 350cs)	2.0 重量%
-----------------------------------	---------

ステアリン酸	2.0 重量%
--------	---------

自己乳化型モノステアリン酸 グリセリン	1.0 重量%
------------------------	---------

セタノール	1.0 重量%
-------	---------

(B) 成分;	
---------	--

精製水	72.5 重量%
-----	----------

トリエタノールアミン	1.0 重量%
------------	---------

プロピレングリコール	3.0 重量%
------------	---------

酸化チタン	5.0 重量%
-------	---------

ペントナイト	0.5 重量%
--------	---------

バラオキシ安息香酸メチル	適 量
--------------	-----

(C) 成分;	
---------	--

香 料	適 量
-----	-----

バラオキシ安息香酸メチル	適 量
--------------	-----

(B) 成分;	
---------	--

精製水	51.0 重量%
-----	----------

ホウ砂	0.5 重量%
-----	---------

グリセリン	3.0 重量%
-------	---------

カルボキシビニルポリマー	0.2 重量%
--------------	---------

(C) 成分;	
---------	--

香 料	0.8 重量%
-----	---------

上記(A)成分を80℃にて攪拌溶解した後、更に攪拌しながら、80℃で加熱溶解した(B)成分を添加混合して60℃に冷却した。得られた溶液に更に(C)成分を添加混合した後、30℃に冷却してヘアクリームを得た。得られたヘアクリームは、紫外線吸收性に優れる上、さっぱりとした使用感を持つものであった。

〔処方例6〕

スティック型口紅

(A) 成分;

メチルフェニルポリシロキサン (25℃における粘度: 20cs)	46.5 重量%
-------------------------------------	----------

実施例 2 で得られた有機珪素化合物の 45% オクタメチルシリコテトラシロキサン溶液	10.0 重量%
還元ラノリン	20.0 重量%
カルナウバワックス	4.5 重量%
キャンデリラワックス	9.0 重量%
セレシンワックス	2.5 重量%
サラシミツロウ	1.5 重量%
カカオ脂	4.0 重量%
ショ糖脂肪酸エステル	2.0 重量%
酸化防止剤	適量
(B) 成分:	
アラントイン	適量
赤色 3 号アルミニウムレーク	適量
(C) 成分:	
香 料	適量

上記 (A) 成分を 85°C にて攪拌溶解した後、一部を採取し、(B) 成分を添加混合して三本ロールミルにて三回混練を行ないカラーベーストを得た。

(A) 成分の残部に上記カラーベーストを添加

香 料	適量
-----	----

上記 (B) 成分を 80°C にて攪拌溶解した後、攪拌しながら (A) 成分を添加分散させた。放冷した後、(C) 成分を加え得られた混合物を三本ロールミルにて三回混練を行ない、クリーム状のアイシャドーを得た。得られたアイシャドーは、紫外線吸収性に優れる上、さっぱりとした使用感を持つものであった。

〔処方例 8〕

マスカラ

(A) 成分:	
イソパラフィン	20.0 重量%
オクタメチルシリコテトラシロキサン	20.0 重量%
実施例 2 で得られた有機珪素化合物の 45% オクタメチルシリコテトラシロキサン溶液	7.0 重量%
ステアリン酸アルミニウム	1.0 重量%
(B) 成分:	
ペントナイト	15.0 重量%
メチルフェニルポリシリコサン (25°C における粘度: 20cs)	7.0 重量%

混合した後、ディスパーキサーにより均一分散し、次いで (C) 成分を添加した後、型入れを行ない、急冷してスティック型口紅を得た。得られたスティック型口紅は、紫外線吸収性に優れる上、麁があり、さっぱりとした使用感を持つものであった。

〔処方例 7〕

アイシャドー

(A) 成分:	
パール剤	10.0 重量%
青色群青	5.0 重量%
(B) 成分:	
ジメチルポリシリコサン (25°C における粘度: 20cs)	28.0 重量%
オクタメチルシリコテトラシロキサン	42.0 重量%
実施例 1 で得られた有機珪素化合物の 48% オクタメチルシリコテトラシロキサン溶液	5.0 重量%
還元ラノリン	5.0 重量%
マイクロクリスタリンワックス	5.0 重量%
(C) 成分:	

キャンデリラワックス	10.0 重量%
------------	----------

水素添加ポリブテン	5.0 重量%
-----------	---------

バラオキシ安息香酸メチル	適量
--------------	----

(C) 成分	
--------	--

カオリン	5.0 重量%
------	---------

黒酸化鉄	5.0 重量%
------	---------

上記 (A) 成分を 80°C で攪拌してゲル状溶液とした後、更に攪拌しながら 80°C で攪拌均一分散した (B) 成分を添加して均一分散させ、冷却した後、(C) 成分を添加混合した。更に三本ロールミルで三回混練を行ない、マスカラを得た。得られたマスカラは、紫外線吸収性に優れる上、さっぱりとした使用感を持つものであった。

以上の結果から、本発明の有機珪素化合物が化粧品の配合剤として極めて優れていることが実証された。

4. 図面の簡単な説明

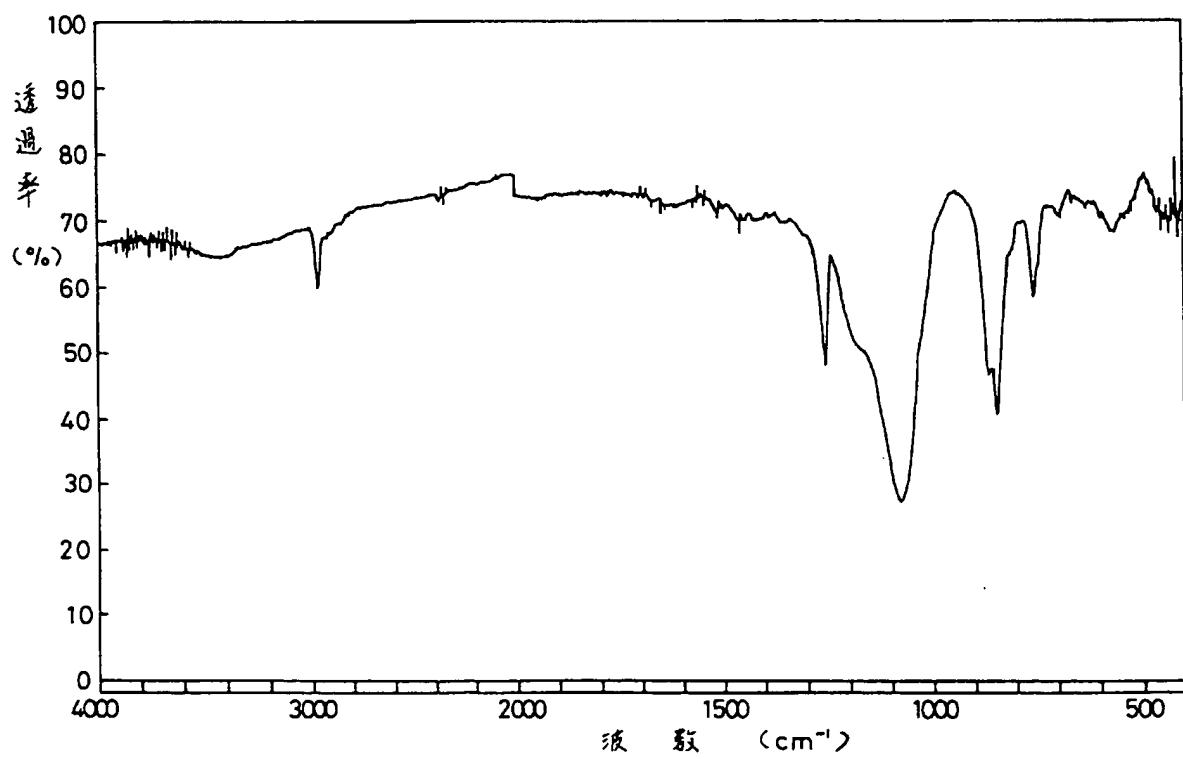
第 1, 2 図は、それぞれ実施例 1 で得られた本発明の有機珪素化合物の赤外線吸収スペクトル及び紫外線吸収スペクトルを表わす。

第3, 4図は、それぞれ実施例2で得られた本発明の有機珪素化合物の赤外線吸収スペクトル及び紫外線吸収スペクトルを表わす。

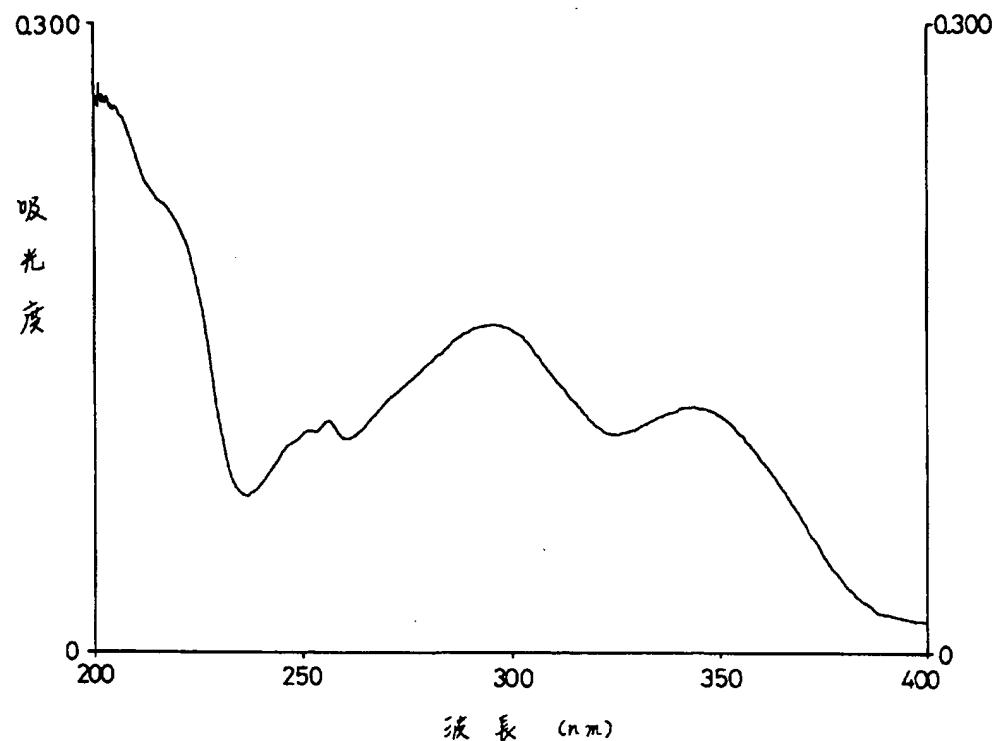
出願人 信越化学工業 株式会社

代理人 弁理士 小島 隆司

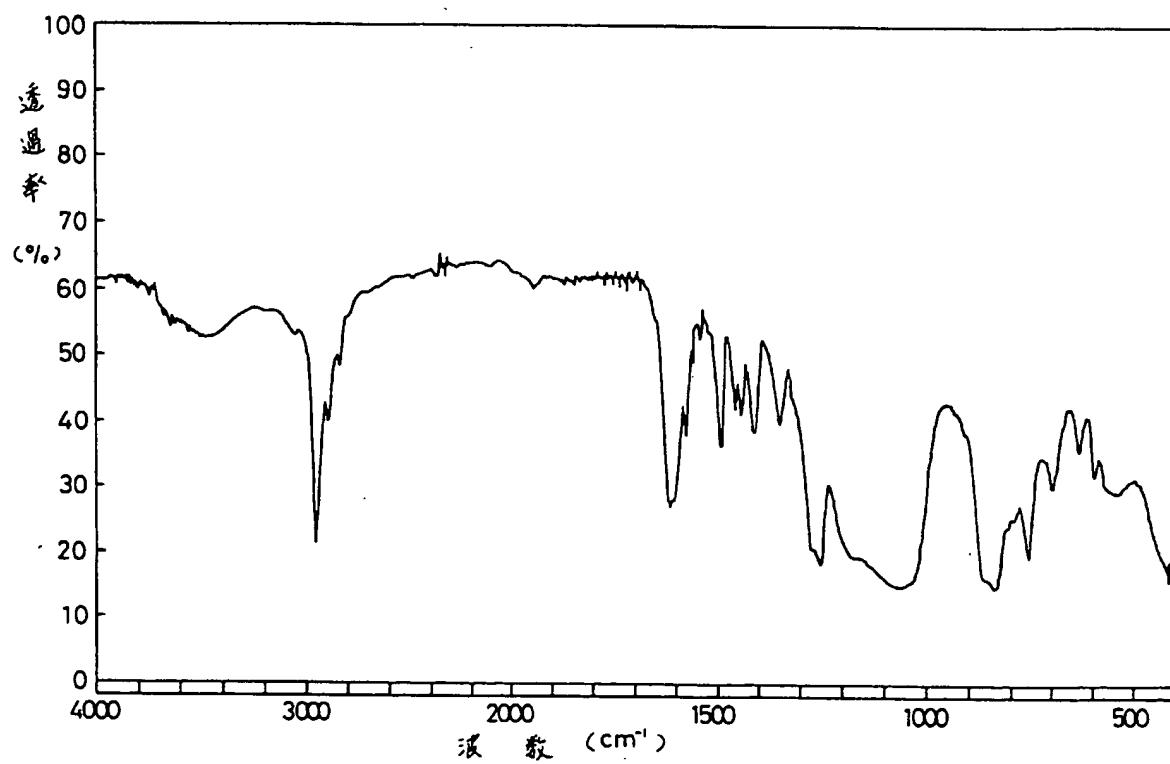
第1図



第2図



第3図



第4図

